

61

Int. Cl.:

C 09 b, 11/20

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

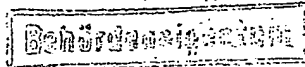
DEUTSCHES PATENTAMT



62

Deutsche Kl.:

22 a, 11/20



10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1 644 619

Aktenzeichen: P 16 44 619.8 (F 53032)

Anmeldetag: 22. Juli 1967

Offenlegungstag: 30. Juli 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

64

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen
der Triphenylrosanilinreihe

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning,
6000 Frankfurt

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Schäfer, Dr. Gustav, 6230 Frankfurt-Höchst;
Quint, Dr. Ferdinand, 6391 Cratzenbach

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 6. 10. 1969
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DI 1 644 619

ORIGINAL INSPECTED

7. 70 009 831/560

8/70



FARBWERKE HOECHST AG.
vormalis Meister, Lucius & Brüning

1644619

Frankfurt (M)-Hoechst

Anlage I

zur Patentanmeldung Fw 450

18. Juli 1967
Dr. MU/BI

Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Triphenylrosanilinreihe

Es ist bekannt, Farbstoffe der Triphenylrosanilinreihe (Rosanilinblaufarbstoffe) durch Kondensation von p-Trihalogentriphenylmethylecarbinolen, deren Salze oder Metallkomplexverbindungen mit aromatischen Aminen, die in m- oder p-Stellung zur Aminogruppe einen Substituenten tragen, herzustellen (DEP 1 098 652). Ferner ist in der Literatur die Herstellung des Triphenylpararosanilins aus p-Trichlortriphenylmethylecarbinol und Anilin beschrieben [Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft Bd. 38, Seite 567, 1905], wobei jedoch keine Angaben über die

ORIGINAL INSPECTED

009831/0500

1644619

Ausbeute gemacht wird. Nach diesem Verfahren werden nur 40 % der Theorie eines stark verunreinigten und für die Technik unbrauchbaren Produktes erhalten [vgl. DBP 1 098 652, Spalte 2, Zeilen 26 bis 29]. Erst durch das Verfahren des DBP 1 098 652 ist es möglich, reine Farbstoffe aus Trichlor-triphenylmethylcarbinol in vorzüglicher Ausbeute herzustellen. Dieses Verfahren erlaubt jedoch nicht, die von der Praxis für den Papierdruck hauptsächlich begehrten rotstichigen Blaufarbbasen zu gewinnen, da im wesentlichen nur grünstichige Blaufarbbasen erhalten werden. Zur Fabrikation der in der Praxis in erster Linie verwendeten rotstichigen Blaufarbbasen ist man deshalb bisher auf das alte Rosanilinblauverfahren angewiesen, bei dem zur Herstellung des Rosanilins der zeitraubende Arbeitsaufwand, das ungewöhnlich große Apparatevolumen und die schlechte Ausbeute von nur 27 %, bezogen auf die eingesetzten Basen, in Kauf genommen werden müssen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass man rotstichige Blaufarbstoffe der Triphenylrosanilinreihe herstellen kann, indem man 1 Mol einer Aluminium- oder Eisenkomplexverbindung des p-Trichlortritylchlorids mit etwa 1 Mol eines in m- oder p-Stellung durch Halogenatome, wie beispielsweise Chlor- oder Bromatome, Alkylgruppen von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenyl-, Naphthyl-, Nitro-, Nitril-, Sulfonamid-, Sulfonsäurealkylester- oder Carbonsäurealkylestergruppen substituierten Phenyl- oder Naphthylamins bei Temperaturen zwischen etwa 110° und etwa 135° C, vorzugsweise zwischen etwa 125° und etwa 130° C, in Gegenwart von bei den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmitteln umsetzt und das entstehende 4,4'-Dichlor-4''-(m- oder p-substituiertes phenylamino- oder naphthylamino)-triphenylmethylchlorid mit mindestens 5 Mol Anilin bei Temperaturen zwischen etwa 145° und etwa 165° C, vorzugsweise zwischen etwa 150° und etwa 160° C umsetzt.

000331/0560

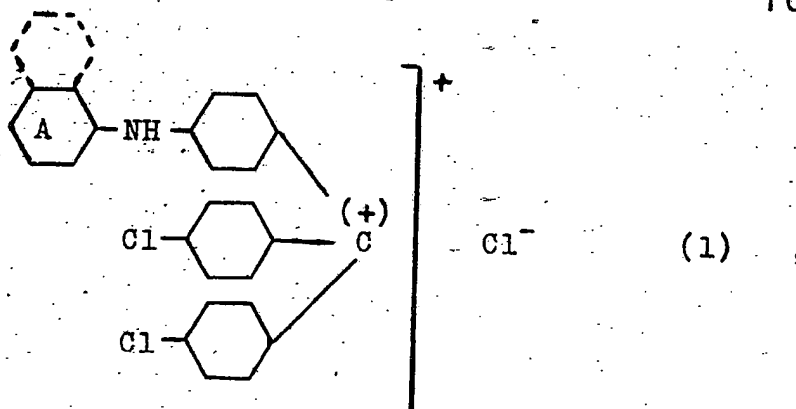
Als bei den Verfahrensbedingungen inerten organischen Lösungsmitteln sind beispielsweise Chlorbz, Dichlorbz, Trichlorbz, Nitrobenzol, Nitromethan oder Tetrachloräthan oder Mischungen aus vorstehend genannten Lösungsmitteln geeignet. Vorteilhaft ist es, das Chlorbz als inertes Lösungsmittel einzusetzen, da dieses geeignet ist, die exothermen Reaktionen beider Stufen, insbesondere der ersten Stufe, in einem günstigen Temperaturbereich zu halten.

Bei der Umsetzung in erster Stufe setzt man zweckmäßig 1 Mol der Aluminium- oder Eisenkomplexverbindung des p-Trichlortritylchlorids mit 1 Mol von in m- oder p-Stellung substituiertem Arylamin um. Man kann jedoch das Arylamin auch in einem geringfügigen bis mäßigen molaren Überschuß, beispielsweise im Molverhältnis 1 : 1,1, umsetzen, wobei der freiwerdende Chlorwasserstoff abgezogen wird.

Bei der Reaktion in zweiter Stufe, bei der man 1 Mol 4,4'-Dichlor-4''-(arylamino)-triphenylmethylchlorid mit mindestens 5 Mol Anilin umsetzt, kann das Anilin in einem beispielsweise 6 bis 8 molaren Überschuß eingesetzt werden.

Das vorliegende Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, dass man das in erster Stufe anfallende 4,4'-Dichlor-4''-(m- oder p-substituierte phenylamino- oder naphthylamino)-triphenylmethylchlorid ohne Zwischenisolierung mit dem Anilin umsetzt.

Bei der Reaktion in erster Stufe erfolgt in ausgezeichneter Ausbeute der Austausch eines p-ständigen Chloratoms im p-Trichlortritylchlorid durch einen in m- oder p-Stellung wie weiter oben beschriebenen substituierten Phenyl- oder Arylamin, es unter Bildung der Verbindung der Formel



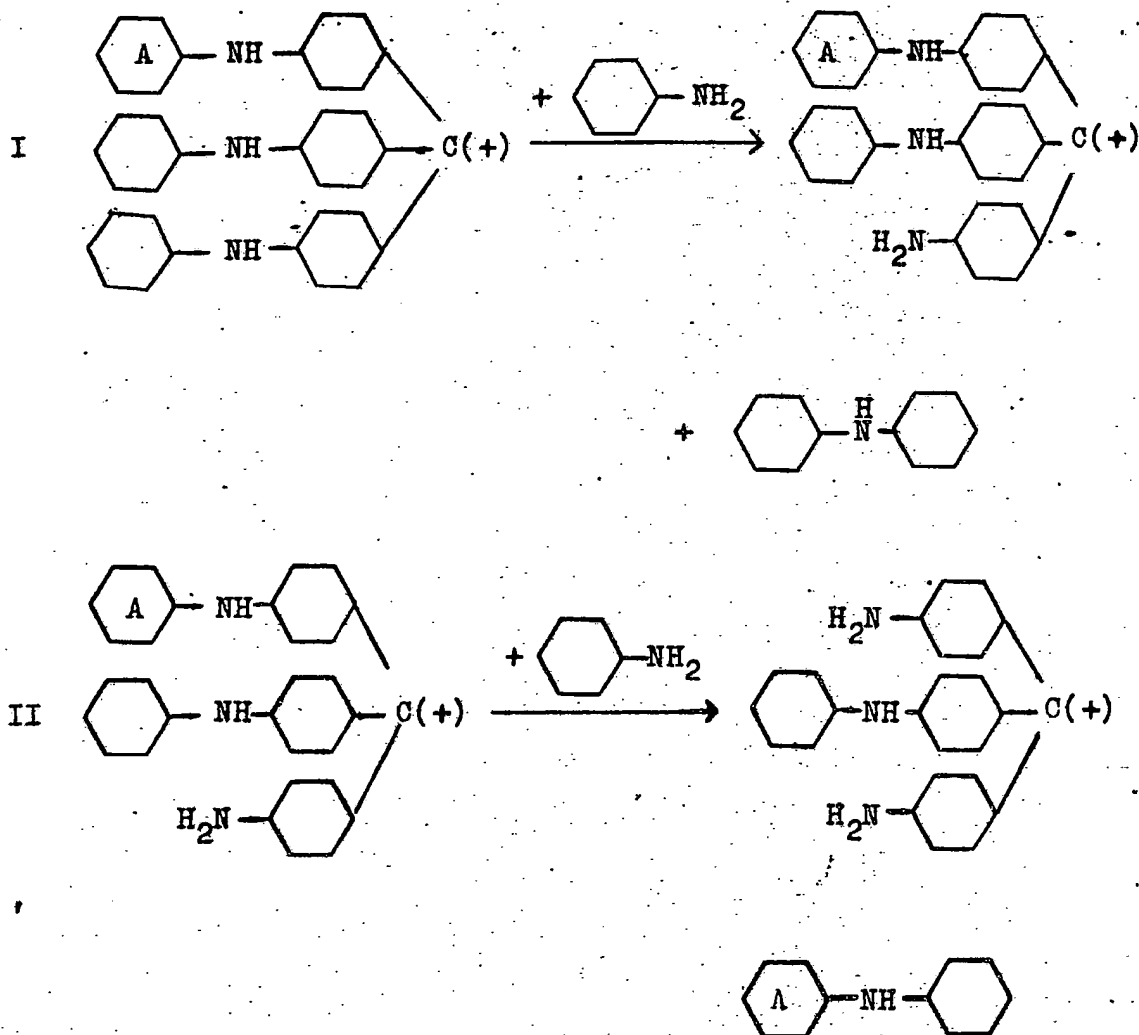
worin der Benzolkern A in m- oder p-Stellung entsprechend substituiert ist.

Bei dieser Austauschreaktion ist der Zusatz eines salzsäurebindenden Mittels nicht erforderlich, da der freiwerdende Chlorwasserstoff während der Umsetzung abgezogen wird.

Bei der Umsetzung der Verbindung der vorstehend genannten Formel (1) mit überschüssigem Anilin (2. Reaktionsstufe) werden rotstichige Blaubasen erhalten, die im Farbton und in ihren chemischen Eigenschaften den aus Pararosanilin und Anilin erhältlichen bekannten Blaubasen [H.F. Fierz-David, "Künstliche organische Farbstoffe" (1926), S. 262 ff] entsprechen. Diese bekannten Blaubasen stellen bekanntlich Mischungen aus mono-, di- und triphenylierten Pararosanilinen dar. Der Phenylierungsgrad und damit der Farbton hängen bei dem bekannten Verfahren, nach dem diese Blaubasen gewonnen werden, von der Schmelzdauer dahingehend ab, dass sich mit zunehmendem Phenylierungsgrad der rote Farbton des Pararosanilins über violettstichiges und rotstichiges Blau nach grünstichigem Blau verschiebt.

Dem vorliegenden neuen Verfahren liegt demgegenüber bei der Bildung der rotstichigen Blaufarbstoffe aus den in 1. Stufe gebildeten Verbindungen der genannten Formel (1) ein ganz anderer Reaktionsmechanismus zugrunde, indem zwar zunächst die beiden restlichen p-ständigen Chloratome der Verbindung

der Formel (I) im weiteren Schmelzprozess durch Phenylaminoreste ausgetauscht werden. Gleichzeitig läuft jedoch überraschenderweise eine weitere Reaktion in Form einer sukzessiven partiellen Entphenylierung, die durch die nachstehenden Reaktionsgleichungen (I) und (II) wiedergegeben werden kann:



(Die Benzolkerne A sind in m- oder p-Stellung wie weiter oben beschrieben substituiert.)

1644619

Diese Reaktion ist neu und war nicht zu erwarten, da sie beim Austausch p-ständiger Halogenatome gegen Arylaminreste in der Reihe der Triphenylmethanfarbstoffe als Sekundärreaktion bisher nicht beobachtet wurde.

Am Ende des vorliegenden Verfahrens erhält man eine Mischung aus mono-, di- und triphenylierten Rosanilinen von rotstichiger blauer Farbe.

Die Aufarbeitung der verfahrensgemäß anfallenden Schmelze in an sich bekannter Weise kann auf verschiedene Arten erfolgen und richtet sich nach dem vorgesehenen Verwendungszweck des jeweiligen Farbstoffs.

Am einfachsten erfolgt die Isolierung der Farbstoffe durch Ausrühren der Schmelze mit verdünnter Mineralsäure. Hierbei werden die Farbstoffe in Form ihrer mineralisauren Salze ausgefällt, die vom überschüssigen Anilin und den anwesenden Metallsalzen, die in Lösung gehen, leicht abgetrennt werden können. Nimmt man die Fällung mit konzentrierter Mineralsäure vor, beispielsweise mit 30 bis 60 %iger Schwefelsäure, so erhält man farbstärkere Farbstoffe, da dann auch die bei der Reaktion abgespaltenen Diphenylaminbasen herausgelöst werden. Die aus der Aluminiumkomplexverbindung hergestellten Farbstoffe lassen sich auch durch Ausrühren der Schmelze mit Alkalien, wie wäßriger Natron- oder Kalilauge isolieren. Die hierbei aus den Farbsalzen entstehenden Carbinolbasen gehen im vorhandenen überschüssigen Anilin in Lösung, während die Aluminiumsalze in die wäßrige Phase gehen. Man trennt die Anilininlösung von der Aluminatschicht ab und destilliert das Anilin im Vakuum ab, wobei die Carbinolbase in die Anhydrobase übergeht. Durch Destillation bei hohem Vakuum, beispielsweise in einem Dünnschichtverdampfer, in dem auch Diphenylamin weitgehend abdestilliert, wird eine farbstärkere Rosanilinblaubase erhalten.

Die verfahrensgemäß erhältlichen rotstichigen Rosanilinblaufarbstoffe fallen in hoher Ausbeute und in der Reinheit der nach dem alten Rosanilinblauverfahren erhältlichen Farbstoffe an.

Die Herstellung der als Ausgangsverbindungen dienenden Aluminium- oder Eisenkomplexverbindungen des p-Trichlortritylchlorids erfolgt durch Umsetzung von 4-Chlorbenzotrihalogeniden mit überschüssigem Chlorbenzol in Gegenwart von der etwa theoretischen Menge Aluminiumchlorid oder Eisen (III)-chlorid zwischen etwa 50° und etwa 60° C und Abtrennung der auskristallisierten Metallkomplexverbindung von den im überschüssigen Chlorbenzol gelöst bleibenden isomeren Verbindungen [DBP 1 036 242 und 1 046 599].

1644619

Beispiel 1

In eine Mischung aus 450 g Chlorbenzol und 127,5 g Aluminiumchlorid läßt man unter Rühren bei -10° bis $+25^{\circ}$ C eine Lösung aus 200 g p-Chlorbenzotrichlorid in 200 g Chlorbenzol in 3 bis 4 Stunden zutropfen, wobei sich das 4,4'-Dichlorbenzophenondichlorid bildet. Man erwärmt dann 5 bis 6 Stunden auf 55° bis 60° C, wobei die gegebenenfalls ausgefallenen Kristalle in Lösung gehen. Nach dem Abkühlen unter 0° C saugt man das überschüssige Chlorbenzol von dem in orangeroten Nadelchen auskristallisierten Aluminiumkomplexsalz des 4,4',4"-Trichlortritylchlorids durch eine eingehängte Glasfritte ab und wäscht mit Chlorbenzol nach.

Den Kolbeninhalt, der das 4,4',4"-Trichlortrityltetrachloroaluminat enthält, versetzt man mit 100 g m-Toluidin und erhitzt 3 Stunden auf 125° bis 130° C, wobei unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung das dunkelrote 4,4'-Dichlor-4"-(m-methyl-phenylamino)-triphenylmethylchlorid entsteht. Nach Zusatz von 530 g Anilin zu der heißen Schmelze steigert man die Temperatur auf 150° bis 155° C und rührt so lange, bis eine Probe in Äthanol-Eisessig den gewünschten Farbton zeigt, was nach etwa 4 bis 6 Stunden der Fall ist. Gegen Ende der Reaktion wird das noch vorhandene Chlorbenzol durch Anlegen eines Vakuums abdestilliert.

Dann rührt man die bronzierende dunkelblaue Schmelze in 3 l verdünnte Salzsäure. Anschließend wird nach kurzem Aufkochen der in Form des Chlorids ausgefallene Farbstoff abgesaugt, neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält ein bronzierendes, violettes Pulver, das sich mit reiner, rotstichig blauer Farbe in Äthanol-Eisessig löst. Gewonnen werden 400 g Farbstoff.

Rührt man die fertige Schmelze in 50 %ige Schwefelsäure ein und hält das Gemisch 2 bis 3 Stunden bei 80° bis 90° C, so erhält man nach dem Absaugen, Neutralwaschen und Trocknen das Sulfat des Farbstoffs, das einen höheren Gehalt an reinem Produkt als das Chlorid hat, weil noch vorhandene Diphenylaminbasen in Lösung gehen.

009831/0560

ORIGINAL INSPECTED

Beispiel 2

Das Aluminium-Komplexsalz des 4,4',4"-Trichlortritylchlorids aus 62,5 g p-Chlorbenzotrichlorid, 200 g Chlorbenzol und 40 g Aluminiumchlorid wird nach Zugabe von 50 g m-Toluidin durch 3-stündiges Erhitzen auf 130° C in das 4,4'-Dichlor-4"- (m-methylphenylamino)-triphenylmethylchlorid übergeführt. Die heiße Schmelze versetzt man mit 115 g Anilin und steigert die Temperatur auf 150° bis 155° C. Im Laufe von 3 bis 4 Stunden färbt sich die Schmelze über grün nach dunkelblau bei starkem Bronceglanz. Wenn eine Probe in Äthanol-Eisessig den gewünschten rotstichigen Blauton zeigt, rührt man die Schmelze in soviel verdünnte Natronlauge ein, bis der Farbstoff in das braune im Anilin gelöste Carbinol übergeführt ist und das Aluminiumchlorid als Aluminat in Lösung gegangen ist. Man kocht noch kurze Zeit nach und trennt die alkalische Lösung ab. Aus der braunen Carbinollösung destilliert man das Anilin im Vakuum bei 140° bis 150° C ab, wobei die erhaltene Carbinolbase in die Anhydrobase übergeht. Gewonnen werden 125 bis 135 g Farbstoffbase.

Eine reinere Anhydrobase wird durch Destillation bei 160° bis 170° C / 1 mm Hg im Dünnschichtverdampfer erhalten, da hierbei auch noch vorhandene Diphenylaminbasen übergehen. Hierbei werden 110 bis 115 g Farbstoffbase gewonnen. Die leicht pulverisierbare braune Farbstoffbase löst sich in Äthanol-Eisessig mit klarer, rotstichig-blauer Farbe.

Beispiel 3

120 g 4,4',4"-Trichlortrityl-tetrachloroaluminat, suspendiert in 100 ccm Chlorbenzol, werden mit 39 g m-Phenetidin 2 Stunden bei 130° C verrührt. Zu der dunkelroten Schmelze gibt man 127 g Anilin und rührt solange bei 150° bis 155° C bis der gewünschte Farbton erreicht wird, wobei gegen Ende unter geringem Vakuum Chlorbenzol abdestilliert wird. Hierauf verdünnt man mit 50 g Anilin und gießt in 500 ccm 20%ige Natronlauge. Nach 1/2-stündigen Kochen trennt man die Anilinschicht ab und destilliert das Anilin im Vakuum ab.

009831/0580

ORIGINAL INSPECTED

1644619

Nach dem Erkalten erhält man ein sprödes, leicht pulverisierbares braunes Produkt, das sich mit reiner, rotstichig-blauer Farbe in Äthanol-Eisessig löst. Gewonnen werden 133 g Farbstoffbase.

Beispiel 4

120 g 4,4',4"-Trichlortrityl-tetrachloroaluminat, 100 g Chlorbenzol und 33 g p-Chloranilin werden 3 Stunden auf 130° C erhitzt und nach Zugabe von 127 g Anilin noch 4 bis 5 Stunden bei 150° bis 155° C verrührt, wobei gegen Ende das Chlorbenzol im Vakuum abdestilliert wird. Die tiefblaue, stark bronzierende Schmelze gießt man nach dem Verdünnen mit 70 g Anilin in 500 ccm 20 %ige Natronlauge, trennt die wässrige Schicht ab und destilliert das Anilin ab. Gewonnen werden 139 g Farbstoffbase, die sich mit reiner rotstichig-blauer Farbe in Äthanol-Eisessig löst.

Beispiel 5

Zu einer Suspension von 49 g wasserfreiem Eisen-(III)-chlorid in 200 g Chlorbenzol tropft man in 3 Stunden bei 20° bis 25° C 62,5 g p-Chlorbenzotrichlorid. Dann rührt man 1 Stunde nach, heizt auf 55° bis 60° C und hält 5 Stunden bei dieser Temperatur. Schon nach 1 1/2 Stunden kristallisiert die Eisenkomplexverbindung aus der rotbraunen Lösung in messingglänzenden, orangeroten Nadelchen aus. Nach dem Abkühlen auf - 5° bis - 10° C saugt man das überschüssige Chlorbenzol mit einer Fritte ab und wäscht den Kristallkuchen mit Chlorbenzol nach.

Dann gibt man 27,5 g m-Toluidin zu und verrührt 2 Stunden bei 130° C. Dann läßt man 127 g Anilin auffließen und rührt 4 bis 5 Stunden bei 150° bis 155° C. Anschließend verdünnt man die stark bronzierende Schmelze mit 100 ccm Anilin, gießt in 1,5 l 40%ige Schwefelsäure und rührt 2 bis 3 Stunden bei 90° C, bis der ausgefallene Farbstoff feinkörnig geworden ist. Darauf saugt man ab, wäscht neutral und trocknet im Vakuum. Man erhält ein dunkelviolettes, bronzierendes Pulver, das sich mit reiner, rotstichig-blauer Farbe in Äthanol-Eisessig löst. Gewonnen werden 147 g.

009821/0560

ORIGINAL INSPECTED

Beispiel 6

120 g 4,4',4"-Trichlortrityl-tetrachloroaluminat, 100 g Chlorbenzol und 35,9 g m-Nitroanilin werden 2 Stunden auf 130° C erhitzt und nach Zugabe von 127 g Anilin noch 4 bis 5 Stunden bei 150° bis 155° C verrührt, wobei gegen Ende unter schwachem Vakuum das Chlorbenzol abdestilliert wird. Die tiefblaue, stark bronzierende Schmelze gießt man nach dem Verdünnen mit 70 g Anilin in 500 ccm 20%ige Natronlauge. Nach Abtrennung der wässrigen Schicht destilliert man das Anilin im Vakuum ab. Von der Farbstoffbase, die sich in Äthanol-Eisessig mit reiner rotstichig-blauer Farbe löst, werden 134 g gewonnen.

Beispiel 7

120 g 4,4',4"-Trichlortrityl-tetrachloroaluminat, 100 g Chlorbenzol und 30,4 g 4-Aminobenzonitril werden 2 Stunden auf 130° C erhitzt und nach Zugabe von 127 g Anilin noch 4 bis 5 Stunden bei 150° bis 160° C verrührt, wobei gegen Ende unter schwachem Vakuum das Chlorbenzol abdestilliert wird. Die tiefblaue, stark bronzierende Schmelze gießt man nach dem Verdünnen mit 70 g Anilin in 500 ccm 20 %ige Natronlauge. Nach Abtrennung der wässrigen Schicht destilliert man das Anilin im Vakuum ab. Von der Farbstoffbase, die sich in Äthanol-Eisessig mit reiner rotstichig-blauer Farbe löst, werden 135 g gewonnen.

Beispiel 8

120 g 4,4',4"-Trichlortrityl-tetrachloroaluminat, 100 g Chlorbenzol und 36,4 g Anilin-3-sulfonsäureamid werden 2 Stunden auf 130° C erhitzt und nach Zugabe von 127 g Anilin noch 4 bis 5 Stunden bei 150° bis 155° C verrührt, wobei gegen Ende unter schwachem Vakuum das Chlorbenzol abdestilliert wird. Die tiefblaue, stark bronzierende Schmelze gießt man nach dem Verdünnen mit 70 g Anilin in 500 ccm 20 %ige Natronlauge.

1644619

Nach Abtrennung d r wäßrig n Schicht destilliert man das Anilin im Vakuum ab. Die Base, die sich in Äthanol-Eis essig mit rein r rotstichig-blauer Farb löst, fällt in einer Menge von 136 g an.

Beispiel 9

120 g 4,4',4"-Trichlortrityl-tetrachloroaluminat, 100 g Chlorbenzol und 29,6 g p-Fluoranilin werden 2 Stunden auf 130° C erhitzt und nach Zugabe von 127 g Anilin noch 4 bis 5 Stunden bei 150° bis 155° C verrührt, wobei gegen Ende das Chlorbenzol im Vakuum abdestilliert wird. Die tiefblaue, stark bronzierende Schmelze gießt man nach dem Verdünnen mit 100 ccm Anilin in 1 l 20%ige Schwefelsäure, verrührt 1 Stunde bei 70° bis 80° C, saugt ab, wäscht neutral und trocknet im Vakuum. Gewonnen werden 125 g Farbstoff in Form des Sulfats, der sich mit reiner rotstichig-blauer Farbe in Äthanol-Eisessig löst.

Beispiel 10

120 g 4,4',4"-Trichlortrityl-tetrachloroaluminat, 100 g Chlorbenzol und 46 g p-Bromanilin werden 2 Stunden bei 130° C und nach Zugabe von 127 g Anilin noch 4 bis 5 Stunden bei 150° bis 155° C verrührt, wobei gegen Ende das Chlorbenzol im Vakuum abdestilliert wird. Die tiefblaue, stark bronzierende Schmelze gießt man nach dem Verdünnen mit 100 ccm Anilin in 1 l 20%ige Schwefelsäure, verrührt 1 Stunde bei 70° bis 80° C, saugt ab, wäscht neutral und trocknet im Vakuum. Man erhält ein dunkelviolettes Pulver, das sich mit reiner rotstichig-blauer Farbe in Äthanol-Eisessig löst. Gewonnen werden 164 g Farbstoff.

Beispiel 11

120 g 4,4',4"-Trichlortrityl-tetrachloroaluminat, 100 g Chlorbenzol und 58,5 g p-Jodanilin werden 2 Stunden bei 130° C und nach Zugabe von 127 g Anilin noch 4 bis 5 Stunden bei

009831/0560

ORIGINAL INSPECTED

1644619

150° bis 155° C verrührt. Während der Kondensation spaltet sich Jod ab. Gegen Ende wird das Chlorbenzol im Vakuum abdestilliert. Die tiefblau , stark broncierende Schmelze gießt man nach dem Verdünnen mit 100 ccm Anilin in 1 l 20%ige Schwefelsäure, rührt 1 Stunde bei 70° bis 80° C, saugt ab, wäscht neutral und trocknet im Vakuum. Man erhält ein braunes Pulver, das sich mit reiner rotstichig-blauer Farbe in Äthanol-Eisessig löst. Gewonnen werden 140 g Farbstoff.

000031/0500

ORIGINAL INSPECTED

PATENTANSPRÜCHE

(1) Verfahren zur Herstellung rotstichiger Blaufarbstoffe der Triphenylrosanilinreihe, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Aluminium- oder Eisenkomplexverbindung des p-Trichlortritylchlorids mit etwa 1 Mol eines in m- oder p-Stellung durch Halogenatome, wie beispielsweise Chlor- oder Bromatome, Alkylgruppen von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenyl-, Naphthyl-, Nitro-, Nitril-, Sulfonamid-, Sulfonsäurealkylester- oder Carbonsäurealkylestergruppen substituierten Phenyl- oder Naphthylamins bei Temperaturen zwischen etwa 110° und etwa 135° C in Gegenwart von bei den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmitteln umsetzt und das entstehende 4,4'-Dichlor-4''-(m- oder p-substituiertes phenylamino- oder naphthylamino)-triphenylmethylchlorid mit mindestens 5 Mol Anilin bei Temperaturen zwischen etwa 145° und etwa 165° C umsetzt.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung der Aluminium- oder Eisenkomplexverbindung des p-Trichlortritylchlorids mit dem m- oder p-substituierten Arylamin bei Temperaturen zwischen etwa 125° und etwa 130° C durchführt.

3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die in zweiter Stufe erfolgende Umsetzung mit überschüssigem Anilin bei Temperaturen zwischen etwa 150° und etwa 160° C durchführt.

000031/0500

ORIGINAL INSPECTED